

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—27483

⑪Int. Cl.²
G 01 N 21:00
G 01 J 3/44

識別記号

⑫日本分類
113 A 31
113 D 4

⑬庁内整理番号
7458—23
6807—49

⑭公開 昭和53年(1978)3月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮材料構造の評価法

⑯特 願 昭51—101657

⑰出 願 昭51(1976)8月27日

⑱発 明 者 嶋田寿一

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

同 小林啓介

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

⑲発 明 者 片山良史

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

同 小松原毅一

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

⑳出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

㉑代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 材料構造の評価法

特許請求の範囲

材料のラマン散乱スペクトル中の1または2以上のスペクトル帯に注目し、その半値巾、またはスペクトルピークのすその部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を測定することを特徴とする材料構造の評価法。

発明の詳細な説明

本発明はSiその他の材料の結晶性、主として多結晶の程度をラマンスペクトルの形状から評価する方法を提供するものであり、特に該材料の構造が非晶質、多結晶、単結晶と広範囲に変化ないしは存在する場合に特に有効な方法に関するものである。

例えばSi薄膜をシラン(SiH₄)の熱分解によつて石英基上に成膜する場合600℃以下で成膜、または成膜後熱処理した場合は非晶質となり、700℃以上では多結晶となる。この膜は電子

線回折像で観測出来るが試料を真空中に入れる必要があるため不便でない。しかも多結晶の場合散乱結晶の軸がある程度そろつて回折像にスポットが現われ、結晶性についての定量的な評価が困難である。この点ラマン分光法を用いれば真空中は不要であり、Siの様に結晶形が立方晶の場合にはラマン散乱に異方性が無いので結晶方位を考慮する必要が無く、簡便に使用出来る。加えて不純物や格子欠陥に起因するラマン散乱が観測出来る場合には不純物等の同定が出来る可能性もある。この様に本発明の方法を用いれば非晶質から多結晶、単結晶にわたる広範囲の材料構造を簡便に評価出来る。次にラマン散乱は材料中の格子振動等による光の非弾性散乱であり、その散乱の前後でエネルギーと運動量が保存する必要がある。第1回は結晶中に於ける格子振動の分散関係を略記したものである。ブリアンゾーンの端の波数 q は $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ 程度であるのに対し、光の波数 k は可視光近傍を考えると $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 程度であるからラマン散乱過程によつて散乱される格子振動は図の

$q \approx 0$ 近傍のモードのみであることがわかる。一次のラマン散乱過程を考えると第2図に示すごとく $q \approx 0$ 近傍の格子振動の放出、吸収に対応して入射光エネルギーの低エネルギー側および高エネルギー側に散乱光が見られる。これらを通常のラマンストークス線、アンチストークス線と称されている。これらの散乱光の波長と入射光の波長の差は $\pm \hbar k$ となる。ラマンスペクトルは通常 $\hbar k$ に対してその散乱強度を示す。

今多結晶中でのラマン散乱を考える。散乱が小さくなってくると(散乱を D とする) $2\pi/D$ 程度の波数の不確定が出てくる。各結晶中の分散関係は第1図と異なると考えてよいからラマンスペクトルには上述の波数の広げによつて変化すると考えてよい。普通固体中の格子振動の分散関係は第1図に示した様に光学分析では波数が大きくなるとエネルギーは下がる。そのため前述の波数 q の不確定さの増加はラマンピークより $\hbar k$ の小さい側の散乱強度の増加として観測されることになる。

ルの変化の割合は少ないのが普通である。そのため評価に利用するには有利でないことが多い。

本発明の特徴および効果は下記の実施例から明らかとなるであろう。

実施例 1

本発明を用いて、Si 薄膜の構造の評価を行う方法を述べるラマンスペクトルを得るための入射光としてここでは Kr イオンレーザーの 6428 Å の波長の単色光を用いた。この波長は Si 結晶のバンドギャップより大きなエネルギーに対応するのでこの光の Si 中への侵入距離は単結晶の場合で約 10 μm 位の長さであり、非晶質ではさらに短くなつて 1000 Å 程度となる。このことは薄膜試料の測定にはかえつて好都合である。その反面光と試料の相互作用距離がそれだけ短くなるから測定等は高感度を要求される。本実施例で用いた測定装置は出力 100 mW の Kr イオンレーザーを光源とし、ダブルモノコメータで試料よりのラマン散乱光を分離し、光電子増倍管を用いた光子計数方式の光検出器および記録計で検出、

第3図は Si について非晶質から多結晶、単結晶までの後々の試料についての一次のラマンスペクトルのうちの部分を示す。図を見れば明らかごとく非晶質を除く試料ではピークより $\hbar k$ の大きい側は単結晶の場合と一致しており、第1図の分散関係で $k=0$ でエネルギーが散乱となることに対応している。第3図に示すごとく単結晶の場合では散乱強度が低下するにしたがつて $\hbar k$ の小さい側の散乱強度が強くなっている。これは上述の波数の不確定の増加によつて、より大きな波数領域まで散乱が可能となることを意味し、このことは分散関係から明らかごとく $\hbar k$ の小さい側の散乱強度が強くなることに対応している。この様に前もつて分散関係を調べておけば、各結晶状態を測定出来ることになる。上記説明は一次のラマン散乱について述べたが二次以上のラマン散乱スペクトルについても同様に利用出来る。しかし、二次のラマン散乱では波数、エネルギー共にその保存側が散乱に参与する格子振動の合計について成立すればよいので、波数の不確定によるスペクトル

記録する。

本評価法の有効性を明らかにするための試料として約 1 μm の Si 薄膜を石英板上にシラン (SiH₄) の熱分解法によつて蒸着したものを用いた。この場合蒸着時の蒸着温度によつて Si 薄膜の構造が変化する。第3図はそれらの試料のラマンスペクトルの主要部分である。結晶状態の Si はダイヤモンド型の結晶構造を持ち、完全共有結合結晶であるから一次のラマン活性な格子振動は横型および縦型光学モードであり、両者は偏光している。そのため観測される一次のラマンスペクトルはたゞ一つのピークを与えることになる。そのピークが第3図の 525 cm⁻¹ に現われている。第1図の分散関係で言うところの $q \approx 0$ の光学モードの格子振動を放出する過程に対応する。

第3図から明らかごとく 600 °C 以上の蒸着温度で蒸着した場合、一次のラマンスペクトルピークの高 $\hbar k$ 側は蒸着温度に依らず、単結晶の場合と一致している。一方 $\hbar k$ の小さい側はその散乱強度が蒸着温度の上昇と共に減少し、単結晶の

場合に近づく。これらの事実から第1図の分散関係から次の様に導き出される。Si 薄膜中の結晶粒径が下がると多結晶粒径が小さくなる。そのため反散に對するラマン散乱の選択度がゆるくなり、大きな反散の強度が散見可能となる。しかし分散関係から導き出されたことと $q = 0$ の反散が最も強くなる反散に對する選択度がゆるくなつても q の大きい側の散乱強度はほとんど変化しない。しかし q の小さい側の散乱強度は結晶粒径の低下と共に増加することになる。結晶粒径がさらに小さくなり 550 \AA 以下になるとピークの位置そのものが変化して反散に近づく。これは分散関係そのものが変化したと考えるべきである。電子顕微鏡の観察によれば (N. Nagasakima & N. Kubota: J. JAP 14 1105 (1975)) 600 \AA 以下では非晶質であることがわかっており、図中のスペクトルは非晶質 Si の分散関係に對照していると考えてよい。この際にして本発明例ではラマン散乱強度を2種の異なる波長 (例えば 525 cm^{-1} と 500 cm^{-1}) で測定し、その比を求めることによ

以上のスペクトル帯に注目しその半値巾、またはスペクトルピークのすその部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を簡便に測定する材料検査の評價法。

(2) (1)の評價法において、特に散乱強度が大きい一次のラマンスペクトル帯の低反散シフト側の散乱強度が結晶欠陥その他の不規則性によつて増加することを利用した該材料の結晶性の評價法。

(3) (2)の評價法において被評価材料のラマンスペクトルが非晶質と結晶質で大きく異なること、特に一次のラマンスペクトルが非晶質であると低反散シフト側にずれることを利用した非晶質と結晶質の判別法。

図面の簡単な説明

第1図結晶材料中の格子振動の分散関係を説明する図、第2図は一次のラマン散乱過程を説明する図、第3図はシリコン (Si) の熱分解によつて Si 薄膜を製作する際の結晶粒径の変化に對するラマンスペクトルの変化を示す図、第4図はラ

マン散乱の強度を評価することが出来る。

第4図は透過型電子顕微鏡像から測定した多結晶 Si 薄膜の平均粒径と同一試料のラマンスペクトルの測定から求めた q が 525 cm^{-1} から 500 cm^{-1} に移るラマン散乱強度比の関係を示したものである。またスペクトルピークの位置も散乱に對してプロットしてある。一見この散乱関係を求めておけばラマン散乱強度比を測定するだけで平均粒径を求めることが出来る。

また非晶質と多結晶の明確な区別は無いが、通常電子顕微鏡像ではやけたリングパターンが出る状態を非晶質とすると、第4図では平均粒径 30 \AA の試料は非晶質であることがわかつている。この事実に對照してラマンピークが q の小さい側にずれるから、このピークシフトを測定することにより非晶質と多結晶の判定も出来ると言ひ得るをも併せ持つ方法である。

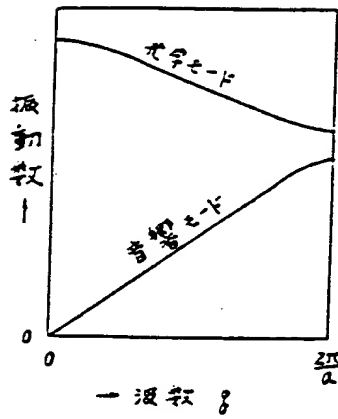
以下、本発明の測定法の要点をまとめると次の様になる。

(1) 材料のラマン散乱スペクトル中の1または2

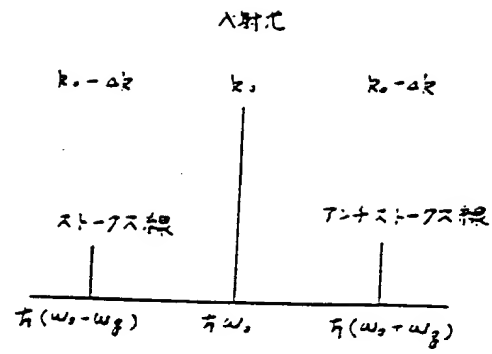
マン散乱スペクトルから Si 薄膜中の平均結晶粒径を求めることを説明する図である。

代理人 弁理士 澤田利幸

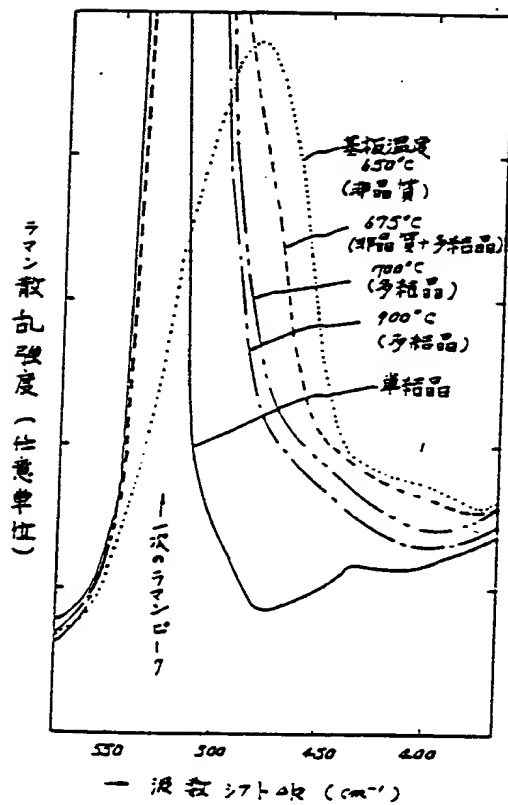
第 1 図



第 2 図

光子エネルギー ($\hbar\omega$)

第 3 図



第 4 図

